EIN BEITRAG ZUR LEHRE

VOM

ISOMORPHISMUS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG

DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

IN GÖTTINGEN

VON

GUSTAV HOFACKER

AUS STUTTGART.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

GÖTTINGEN,

DRUCK DER UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON E. A. HUTH.

1858.

SEINEM VEREHRTEN LEHRER

HERRN

Dr. HEINR. VON FEHLING

PROFESSOR DER CHEMIE AN DER KÖNIGL. POLYTECHNISCHEN SCHULE

ZU

STUTTGART

WIDMET DIESEN VERSUCH ALS ZEICHEN DER DANKBARKEIT

DER

VERF.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0101

Dem Isomorphismus liegt die Idee zu Grunde, wie von Scheerer treffend ausgesprochen worden ist, dass es bei der Aufführung eines Gebäudes von bestimmter Form nicht darauf ankommt, von welchem Stoff, sondern von welcher Grösse und Gestalt die Bausteine sind. Gleichgestaltete Bausteine verschiedenen Stoffs lassen sich gegen einander vertauschen, ohne dass die Contouren des Gebäudes dadurch eine Aenderung erleiden.

Die erste dahin gehörige Beobachtung wurde bekanntlich von Mitscherlich gemacht, den man als den Gründer dieser, namentlich auch für die Mineralogie so wichtig gewordenen Lehre betrachtet, er zeigte, dass Phosphorsäure und Arseniksäure mit Natron Salze bilden, welche bei ganz analoger Zusammensetzung gleiche Krystallform besitzen. Dasselbe wies er bei den beiden Kalisalzen nach.

Eine Lösung, welche arseniksaures und phosphorsaures Natron zugleich enthält, wird Krystalle liefern, die aus diesen beiden Salzen nach variirenden Verhältnissen zusammengesetzt sind.

Dasselbe findet statt bei den verschiedenen Alaunen, die in regulären Octaëdern krystallisiren. Ein Krystall von Kalialaun in eine gesättigte Lösung von Ammoniakalaun gebracht, wird darin wachsen, wie in seiner eigenen Flüssigkeit.

Es ist klar, dass diese Verbindungen in ihren Löslichkeitsverhältnissen keine grossen Verschiedenheiten zeigen dürfen.

Isomorph nennen wir daher wirklich gleichgestaltige Körper, die gleiche atomistische Zusammensetzung haben.

Isomorph sind z. B. ferner schwefelsaures Nickeloxydul und schwefelsaure Magnesia; beide haben ganz gleiche atomistische Zusammensetzung.

$$MgO\ SO^3 + 7\ HO$$
$$NiO\ SO^3 + 7\ HO.$$

Ich nehme an, eine Flüssigkeit enthalte diese beiden Salze zu gleichen Theilen gelöst und liefere Krystalle, in denen beide Salze in demselben Verhältniss gemischt sind. Einen solchen Krystall können wir uns nun in verschiedener Weise zusammengesetzt denken. Wir können ihn betrachten als bestehend

aus $\left.\begin{matrix} 1/2\ (MgO\ SO^3 + 7\ HO) \\ 1/2\ (NiO\ SO^3 + 7\ HO) \end{matrix}\right\}$

oder $\left.\begin{matrix} 1/2\ (MgO\ SO^3) \\ 1/2\ (NiO\ SO^3) \end{matrix}\right\} + 7\ HO$

oder $\left.\begin{matrix} 1/2\ (MgO) \\ 1/2\ (NiO) \end{matrix}\right\} SO^3 + 7\ HO.$

Wir können diess mit vollem Rechte thun, denn NiO und MgO krystallisiren beide regulär, sie sind isomorph.

Allein man hat sich hiemit nicht begnügt, man geht noch weiter und betrachtet auch Magnesium und Nickel als isomorph, obgleich Magnesium noch gar nicht krystallisirt erhalten worden ist; man kann sich desshalb einen solchen Krystall auch als bestehend denken aus

$$\left.\begin{matrix} {}^1/_2\ \mathrm{Mg} \\ {}^1/_2\ \mathrm{Ni} \end{matrix}\right\} \mathrm{O\ SO^3} + 7\ \mathrm{HO}.$$

In ähnlicher Weise verhalten sich drei in der Natur vorkommende Verbindungen, die sämmtlich regulär krystallisiren und von denen die beiden letzten die grösste technische Wichtigkeit haben. Es sind diess

Zeilanit	$\mathrm{FeO\ Al^2\ O^3}$
Chromeisen	$\mathrm{FeO\ Cr^2\ O^3}$
Magneteisen	$\mathrm{FeO\ Fe^2\ O^3}$.

Diese drei Mineralien sind isomorph; ihre näheren Bestandtheile $\mathrm{Al^2O^3}$, $\mathrm{Fe^2O^3}$, $\mathrm{Cr^2O^3}$ sind ebenfalls isomorph, man findet sie in der Natur oder kann sie auf künstlichem Wege krystallisirt erhalten; aber auch hier geht man einen Schritt weiter und nennt Aluminium, Eisen und Chrom isomorph, obgleich nur die Krystallform des Eisens genau bestimmt ist und wir die endgültige Entscheidung dieser Hypothese der Zukunft überlassen müssen.

Mitscherlich hat ja gefunden, dass Phosphorsäure und Arseniksäure isomorph sind und man sagt dasselbe von Phosphor und Arsen, aber Phosphor krystallisirt regulär, Arsenik rhomboëdrisch, was übrigens, beiläufig bemerkt, andeuten könnte, dass beide Körper dimorph seien, dass man aber bis jetzt von jedem nur die eine Form kennen gelernt hat, die correspondirenden Formen aber noch fehlen.

Man will damit andeuten, dass die korrespondirenden Verbindungen von Phosphor und Arsenik bei gleicher atomistischer Zusammensetzung auch isomorph sind.

Gestützt auf die Isomorphie von Fe^2O^3 und Al^2O^3 hat man ja, wie bekannt, das Aequivalentgewicht des Aluminiums erhöht und der Thonerde, welche früher die Formel Al O hatte, die obige gegeben.

Hierüber liesse sich noch Vieles sagen; es sey mir gestattet, zur Begründung meiner Abhandlung, noch auf einen Fall einzugehen.

Schwefelsaures und selensaures Kali, KO SO^3 und KO SeO^3 sind isomorph. Man betrachtet auch Schwefelsäure und Selensäure als isomorph, obgleich noch kein Chemiker Krystalle von Selensäure gesehen hat. Schwefelblei und Selenblei, Schwefelsilber und Selensilber sind isomorph; wir denken uns daher auch Schwefel und Selen als isomorph, was in der That durch Mitscherlich's Beobachtungen bestätigt worden ist, welcher fand, dass das Selen, gleich dem Schwefel, dimorph ist und in dessen beiden Formen krystallisirt erhalten werden kann.

Die Isomorphie dieser zwei Körper legte es nahe, die Darstellung einiger Selenverbindungen zu versuchen, welche nach Analogie der Schwefelverbindungen zusammengesetzt seyn mussten; insbesondere eines Selensalzes, entsprechend dem sogenannten Schlippschen Salze, Natrium-Sulf-Antimoniat, welches in tetraëder'schen Krystallen ziemlich leicht zu erhalten und dessen Zusammensetzung und Form genau bekannt ist.

Die Darstellung und Beschreibung, sowie die Analyse dieses Salzes wird den Hauptinhalt dieser Abhand-

lung bilden, welche ich der philosophischen Fakultät als Dissertation vorzulegen die Ehre habe.

Ich unternahm sie auf Anrathen des Herrn Obermedicinalraths Professor Wöhler, meines hochverehrten Lehrers, welcher eben damals im Stande war, mir eine, im Verhältniss zum Preise, bedeutende Menge Selen zur Verfügung zu stellen, da man im Mansfeld'schen eine neue Quelle zur Gewinnung dieses seltenen Körpers aufgefunden hatte.

Es sey mir daher vor Allem erlaubt, über das Vorkommen und die Gewinnung des Selens Einiges vorauszuschicken und damit einige historische Mittheilungen zu verbinden.

Die Entdeckung des Selens gehört der neuern Zeit an. Berzelius, dem Ausgezeichneten der Ausgezeichneten, verdanken wir neben unzähligen anderen Entdeckungen auch die Auffindung dieses interessanten Körpers. — Es war im Jahre 1817; Berzelius war neben seinen andern massenhaften Beschäftigungen noch Theilnehmer der Schwefelsäure-Fabrik zu Gripsholm geworden, als er auf einen röthlichen Schlamm aufmerksam wurde, welcher sich in der Bleikammer der Fabrik nach und nach angesammelt hatte. Die Fabrik arbeitete meistens mit Schwefel, bereitet zu Fahlun aus Schwefelkies, welcher sich in den dortigen Kupfergruben in ziemlicher Menge vorfand, oft Einmengungen von Bleiglanz und Zinkblende enthielt und im Allgemeinen auch unrein war. Durch Rösten wurde daraus der Schwefel erhalten, der dann zu Gripsholm zu schwefeliger Säure verbrannt wurde. In der Bleikammer traf diese mit Wasserdämpfen, Luft und Stickoxyd erhalten durch Hineinstellen von flachen, mit Salpetersäure angefüllten Gefässen, zusammen, wobei sich dann

Schwefelsäure bildete, welche nach jeder Brennung von dem röthlichen Schlamme abgelassen wurde. Neben dem röthlichen Schlamme erregte noch ganz besonders ein braunes, bisweilen rothes Pulver, das sich, freilich in kaum wägbarer Menge, in den flachen Gefässen vorfand, die Aufmerksamkeit des grossen Meisters und veranlasste ihn zu einer nähern Untersuchung. Bis zur damaligen Zeit glaubte man nämlich, Tellur entwickele beim Erhitzen auch Rettiggeruch, und da man beim Rösten des Schwefelkieses zu Fahlun Rettiggeruch bemerkte, fühlte sich Berzelius bewogen aus gerechtem Erstaunen über das Vorkommen des seltenen Tellurs im Schwefelkies, das rothe Pulver auf Tellur zu untersuchen. Er fand dann, dass diess kein Tellur war, und es zeigte sich nachher, dass Tellur keinen Rettiggeruch entwickelt. Es war ein neuer Körper, den er Selen (*Σελήνη* Mond) nannte, um schon in dem Namen seine Beziehung zum Tellur darzuthun.

Natürlich untersuchte er nun den angesammelten Schlamm und fand in ihm das Selen mit Blei, Kupfer, Eisen, Zinn, Zink, Arsenik und Quecksilber neben einer grossen Menge Schwefel. Er schied das Selen daraus ab, indem er die Masse mit Königswasser digerirte, filtrirte und mit Wasser verdünnte. Schwefelsaures Bleioxyd fiel nieder und wurde durch abermaliges Filtriren getrennt. In das Filtrat leitete er Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Sättigung, wodurch er einen schmutzig gelben Niederschlag von Schwefelselen mit den Schwefelmetallen erhielt. Diesen sammelte er auf einem Filter, süsste ihn vollständig aus und behandelte ihn dann mit Königswasser, bis nur noch gelber Schwefel ungelöst war. Er dekanthirte die Flüssigkeit, verjagte durch Abdampfen die meiste Säure und behandelte mit kleinen Antheilen Kalilauge; Kupfer, Zinn

und Quecksilberoxyd fielen nieder und wurden durch Filtriren getrennt; das Filtrat dampfte er ein und glühte im Platintiegel, um etwa noch vorhandenes Quecksilber zu verjagen. Den Rückstand pulverte er rasch in einem warmen Mörser, mengte ihn mit einem gleichen Theile Salmiak und erhitzte dieses Gemenge in einer Glasretorte. Die selenige Säure wurde durch den Wasserstoff des Ammoniaks reduzirt, Wasser und Stickstoff bildeten sich und das Selen sammelte sich im obern Theile der Retorte grösstentheils an. Er brachte es auf ein Filter und erhielt es durch Auswaschen vollkommen rein.

Berzelius untersuchte nun seine Eigenschaften und Verbindungsverhältnisse aufs Genaueste und im umfassendsten Massstabe, er stellte sogar Versuche an, um sein Verhalten gegen Wärme und Electrizität, sein thermisches und electrisches Leitungsvermögen zu bestimmen und überzeugte sich schliesslich, dass es mit dem Schwefel noch mehr Aehnlichkeit besass als mit dem Tellur.

Er wies ihm den Platz zwischen Schwefel und Tellur an.

Zehn Jahre später entdeckte Mitscherlich die Selensäure, die Berzelius entgangen war und von der ich schon in der Einleitung anführte, dass sie mit der Schwefelsäure isomorph ist.

Jüngst noch hat Dumas in seiner Arbeit über die Aequivalente gezeigt, dass die Summe der Aequivalente des Schwefels und Tellurs $16 + 64 = 80$ durch zwei dividirt $= 40$ dem Aequivalente des Selens ist, und betrachten wir die specifischen Gewichte der drei Körper, das des Schwefels für die rhombische Modification 2,07, das des Selens 4,23, das des Tellurs 6,183, so

können wir nicht umhin, uns unter ihnen einen gesetzmässigen Zusammenhang zu denken.

Leider siedet das Selen erst bei sehr hoher Temperatur, bei 700°, und der Siedepunkt des Tellurs ist noch gar nicht bestimmt, da er noch viel höher liegt; sonst könnten uns vielleicht die Dampfdichten neuen Aufschluss über den Zusammenhang dieser drei merkwürdigen Körper geben.

Das Selen hat sich bis jetzt sehr selten in der Natur gefunden. In dem zu Fahlun erhaltenen Schwefel ist auf 1000 Theile höchstens 1 Theil Selen enthalten. In demselben Jahre, 1817, fand Berzelius ein Selen enthaltendes Fossil auf, dessen Formel er $= 2\,Cu\,Se + Ag\,Se^2$ festsetzte und das dem kurz vorher von Hausmann und Stromeyer beschriebenen Silberkupferglanz $2\,Cu\,S + Ag\,S^2$ analog zusammengesetzt war. Er nannte dieses Fossil Eukairit (*εὐκαιρός*), um damit in Erinnerung zu bringen, dass es in dem Zeitpunkte, wo es für die Geschichte des Selens am meisten interessirte, entdeckt wurde. An demselben Fundorte, zu Skrikerum in der Provinz Smoland, fand sich noch ein zweites Fossil, das ganz aus Selenkupfer bestand.

Seit jener Zeit hat man das Selen an mehreren Orten, aber immer nur in ganz geringen Mengen gefunden, so dass es zu den seltensten und theuersten Körpern gehört. So namentlich im Schwefelkies von Kraslitz in Böhmen, aus dem man Eisenvitriol und daraus rauchendes Vitriolöl bereitet, das beim Verdünnen des Vitriolöls mit Wasser Selen fallen lässt, sodann im Schwefelkies von Luckawitz in Böhmen, aus dem man, wie in Fahlun, Schwefel und daraus englische Schwefelsäure gewinnt, wobei sich ein ähnlicher Selenschlamm absetzt; ebenso im Schwefelkies, aus welchem

in Nordhausen die Nordhäuser Schwefelsäure dargestellt wird. Als Selenschwefel kommt es vor auf der Liparischen Insel Volcano. Nach weiteren dreissig Jahren fand man es am Harz als Selenblei, Selensilber, Selenquecksilber, Selenkupferblei, Selenkobaltblei und endlich als Selenquecksilber bei Clausthal. In ganz geringen Mengen wurde es gefunden in den Tellurerzen von Siebenbürgen, im Molybdänkies von Schlackenwalde, in der Kupferblüthe von Rheinbreitenbach und im Uranpecherz von Johanngeorgenstadt und Schneeberg.

Eine reiche Quelle waren bisher die kupfer- und schwefelkieshaltigen Erze des Rammelsbergs. Die bei ihrer Röstung entstehende schwefelige Säure wird zur Schwefelsäurefabrication benutzt und hierbei bildet sich in der Bleikammer ein röthlicher Schlamm, der reich an Selen ist.

Zur Gewinnung aus Selenblei hat Wöhler die Methode angegeben, das gepulverte Erz durch Digestion mit verdünnter Salzsäure von beigemengtem Kalk- und Eisen-Spath zu befreien, nach dem Waschen und Trocknen innig mit gleichviel geglühtem Weinstein zu mengen und nun eine Stunde lang im hessischen Tiegel mit grobem Kohlenpulver bedeckt zu glühen. Die erkaltete Masse zerreibt man schnell in einer warmen Reibschale, bringt das Pulver auf ein Filter, übergiesst es mit kochendem Wasser und wäscht so lange aus, als das ablaufende Wasser noch gefärbt wird, wobei man das Filter immer ganz mit Wasser anzufüllen hat, damit die Masse nicht mit der Luft in Berührung kommt. Aus dem rothbraunen Filtrat, das man in flachen Schalen der Luft aussetzt, fällt nach und nach Selen nieder.

Aus dem obigen Selenschlamme von der Ocker bei Goslar gewann man es häufig, ebenfalls nach Wöhler,

durch folgende Methode, sogleich frei von Quecksilber. Man schmolz die trockene Masse mit einer gleichen Gewichtsmenge kohlensauren Natrons und $^1/_4$ Salpeter in einem Tiegel zusammen. Die ruhig fliessende Masse goss man so aus, dass sie sich von dem darunter befindlichen Bleioxyd möglichst trennte, löste dann in Wasser, sättigte mit Schwefelsäure, filtrirte das dabei niederfallende schwefelsaure Bleioxyd ab und behandelte das Filtrat mit Salzsäure und schwefeliger Säure, wodurch die Selensäure zu seleniger Säure und diese zu Selen reducirt wurde.

Vergangenes Jahr hat man die schon in der Einleitung angeführte Quelle für Selen entdeckt, welche ergiebiger als die bis jetzt aufgefundenen zu sein scheint und mir eben die Ausführung dieser Untersuchungen gestattete. Auf einer Kupferhütte im Mansfeldschen setzt sich in dem hohen Schornsteine der Röstöfen ein Flugstaub in ziemlicher Menge an, welcher, schwarz von Farbe, im Durchschnitt 12% meistens freies Selen enthält neben ansehnlichen Mengen freier Schwefelsäure, schwefelsauren Kupferoxyds, schwefelsauren Eisenoxyduls und Kohlenpulvers. Arsenik, Quecksilber, Blei, Calcium finden sich nur in ganz geringer Menge vor. — Die Gewinnung des Selens hieraus ist sehr einfach. Ich behandelte den Flugstaub mit Wasser, um die freie Schwefelsäure und die in Wasser löslichen Salze zu entfernen, indem ich ihn auf ein grosses Filter brachte und mit Hülfe eines Waschapparats so lange auswusch, bis das Waschwasser nicht mehr gefärbt war. Den Rückstand auf dem Filter trocknete ich gut und unterwarf ihn in einer mit Lehm beschlagenen Retorte der Sublimation. Natürlich war ziemlich starke Hitze nothwendig. Das überdestillirende geschmolzene Selen wurde in Wasser aufgefangen.

Den Rückstand in der Retorte, welcher noch an Metalle gebundenes Selen enthielt, behandelte ich mit Salzsäure und etwas Salpetersäure, so lange diese Säuren davon aufnahmen, verjagte dann das noch vorhandene Chlor, verdünnte mit Wasser, filtrirte und leitete nun schwefelige Säure ein, bis die Flüssigkeit ganz damit gesättigt war. Nachdem ich noch erhitzt, hatte sich alles Selen abgeschieden. Um dieses von noch beigemengtem Gypse zu trennen, unterwarf ich es, wie das zuerst Erhaltene, der Destillation.

Zur Darstellung des Natrium-Selen-Antimoniats versuchte ich vor Allem Selenantimon zu bereiten.

Selenantimon. (Antimoniges Selenid)

(Sb Se^3).

Selen und Antimon verbinden sich leicht und ohne Feuererscheinung, wie schon Berzelius gezeigt hat.

Ich schmolz ein Aequivalent Antimon (3 Gramme) mit 3 Aequivalenten Selen (3 Grammen) im Porzellantiegel zusammen. Ein kleiner Verlust an Selen war nicht zu vermeiden. Ich erhielt einen bleigrauen, metallischen Klumpen, welcher auf dem Bruche ganz die spiessige Structur des Grauspiessglanzerzes Sb S^3 besass.

In der äussern Flamme des Löthrohrs erhitzt zeigte sich der penetrante Rettiggeruch des Selens und zu gleicher Zeit bildeten sich weisse Dämpfe von antimoniger Säure.

Natrium-Selen-Antimoniat.

Die diesem Salze entsprechende Schwefelverbindung, das Natrium-Sulf-Antimoniat, wurde von Schlippe entdeckt und nach ihm Schlipp'sches Salz genannt.

Rammelsberg stellte seine Formel genau fest zu 3 Na S + Sb S^5 + 18 HO.

Schlippe erhielt dasselbe, indem er krystallisirtes kohlensaures Natron in heissem Wasser auflöste und diese Lösung mit rohem Schwefelspiessglanz, Schwefelblumen und Kalkmilch anhaltend kochte. In der filtrirten und zur geeigneten Concentration eingedampften Flüssigkeit krystallisirten farblose, durchsichtige Tetraëder heraus, die an der Luft braun wurden und schnell getrocknet werden mussten. Die Kohlensäure der Luft zersetzte sie, Schwefelwasserstoff bildete sich, kohlensaures Natron, unterschwefligsaures Natron und Schwefelantimon. Durch Lösen des Salzes in Wasser und Zersetzen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure erhielt er einen gelbrothen Niederschlag bestehend aus Sb S^5, dem sogenannten Goldschwefel (Sulphur auratum der Pharmazie), zu dessen Darstellung das Schlipp'sche Salz heute noch das beste Material ist. Doch soll es auch in der Technik zum Farbendruck verwendet werden.

Seitdem hat man die Darstellungsmethode Schlippe's bedeutend modificirt. Es gibt deren mehrere, die gewöhnlichste ist wohl folgende:

Ein Gemenge von wasserfreiem schwefelsaurem Natron, Kohlenpulver und Antimon. crudum wird in einem hessischen Tiegel so lange geschmolzen, bis die Masse ruhig fliesst und kein Entweichen von Gasbläschen mehr wahrzunehmen ist. Es bildet sich eine Verbindung von Schwefelnatrium mit Antimonsulfuret. Man giesst die Masse aus, pulvert sie und kocht mit noch zwei Aequivalenten Schwefel (natürlich muss man etwas Schwefel im Ueberschuss nehmen). Gewöhnlich richtet man es so ein, dass die Flüssigkeit, nachdem sie filtrirt, schon die hinlängliche Concentration zum Krystallisi-

ren hat. Grösst'mögliche Abhaltung der Luft und, was sich dann von selbst versteht, möglichst schnelle Aufeinanderfolge der Operationen, ist eine Hauptbedingung, um ein gutes Präparat zu erhalten.

Um nach dieser Vorschrift die analoge Selenverbindung zu erhalten, hätte ich selensaures Natron darstellen müssen, was immerhin mit Aufwand von Zeit und besonders Material verknüpft ist.

Ich zog daher eine andere Bereitungsweise vor.

Ich schmolz drei Aequivalente wasserfreies reines kohlensaures Natron (4 Gramme) (es kam wesentlich darauf an, allen Schwefel fern zu halten) mit einem Aequivalent Selenantimon (6 Grammen), drei Aequivalenten Selen (3 Grammen) und der entsprechenden Menge Kohlenpulver (1 Gramme) in einem hessischen Tiegel zusammen, welchen ich bis auf eine kleine Oeffnung lutirte. Auch hierbei schien sich etwas Selen zu verflüchtigen, da Rettiggeruch, wenn auch, von ganz geringer Intensität, bemerkbar war. Nachdem ich eine gute halbe Stunde mässige Hitze gegeben hatte, nahm ich den Tiegel heraus und öffnete ihn. Die Masse floss ruhig. Ich goss sie schnell in einen vorher bereitgehaltenen erwärmten eisernen Mörser, pulverte sie und übergoss sie mit vorher ausgekochtem destillirtem Wasser, fügte noch zwei Aequivalente (zwei Grammen) pulverförmigen Selens hinzu und erhitzte zum Sieden.

Schon die Darstellung des gewöhnlichen Schlipp'schen Salzes bietet in Folge seiner leichten Zersetzbarkeit mannigfache Schwierigkeiten dar, kommt dann noch hinzu, dass ich bei dem hohen Preise des Selens nur mit geringen Mengen operiren konnte, dass sich ferner, wie sich herausstellte, Natrium - Selen - Antimoniat noch

viel leichter zersetzt, so ist begreiflich, dass ich hiebei keinen kleinen Schwierigkeiten begegnete.

Nach vielen Versuchen, die ich angestellt, nachdem ich im Wasserstoffstrome eingedampft und nur in mit Wasserstoff gefüllte Kolben filtrirt hatte, fand ich es schliesslich am Einfachsten und auch am Zweckmässigsten, wie folgt, zu verfahren:

Die geschmolzene und gepulverte Masse brachte ich in einen Kolben, welcher, zu $^2/_3$ voll, ungefähr die zwölffache Menge kochendes Wasser enthielt, so dass die Luft durch die Wasserdämpfe gänzlich entfernt war. Ich fügte das nöthige Selen hinzu und kochte nun eine halbe Stunde lang, wobei ich den Kolben schief legte. Das Selen löste sich in der Flüssigkeit auf. Ich verkorkte nun luftdicht und liess absetzen. Als die Flüssigkeit klar war, dekanthirte ich vorsichtig in einen zweiten Kolben, in welchem die Luft durch etwas kochendes Wasser ebenfalls soviel als möglich verdrängt war. Diesen Kolben legte ich wieder schief und dampfte ein. Sobald sich da, wo die Flüssigkeit das Glas begrenzte, ein gelber Anflug zeigte, hielt ich mit Eindampfen an und verkorkte luftdicht, um nun krystallisiren zu lassen. Diess hielt jedoch bei so kleinen Quantitäten sehr schwer (es gelang mir nur einmal ganz gut), so dass ich es auf irgend eine andere Weise versuchen musste.

Bekanntlich ist das Natrium-Sulf-Antimoniat in Weingeist unlöslich. Diess war nun auch von dem Natrium-Selen-Antimoniat zu erwarten und dann hatte ich in dem Weingeiste ein Mittel gewonnen, Wasser zu entziehen und zugleich, während dessen die Luft vollständig abzuhalten. Ein vorläufiger kleiner Versuch ergab wirklich, dass sich aus der Lösung bei Zusatz von absolutem Alkohol ein krystallinisches gelbes Pulver

ausscheidet. Um nun grosse ausgebildete Krystalle zu erhalten, goss ich die Flüssigkeit in ein hohes mit Glasstöpsel versehenes Cylinderglas und schichtete sie hierin vorsichtig durch Herabgiessen an einem Dochte mit absolutem Alkohol. Bald darauf zeigten sich kleine Krystalle, welche durch längeres Stehen eine ganz ansehnliche Grösse erlangten. Eine zweite Flüssigkeit vermischte ich geradezu mit dem Alkohol, wobei sich ein krystallinisches orangegelbes Pulver ausschied, welches ich von der überstehenden Lösung trennte, schnell, soviel es möglich war, zwischen Filtrirpapier trocknete, und dann unter die Luftpumpe über Schwefelsäure brachte, um es da vollständig auszutrocknen. Die gelbe Farbe hielt sich nur kurze Zeit, sie machte einer braunen Platz, welche nach und nach in's Graue überging.

Die grösseren ausgebildeten Krystalle waren orangegelb, durchsichtig; es befanden sich darunter ganz kleine, weisse Krystalle, die ich sorgfältig aussuchte, deren Menge aber zu klein war, um eine Analyse davon machen zu können. An die Luft gebracht ging die orangegelbe Farbe der Krystalle schnell in's Hyazinthrothe über; aber auch diese Farbe hielt sich nicht; trotzdem dass ich dieselben mit Filtrirpapier auf's Sorgfältigste trocknete und in ein festverschlossenes Gläschen brachte, waren sie schon den folgenden Tag nicht mehr ganz durchsichtig und bedeckten sich nach und nach mit einem grauen, krystallinischen Pulver.

Die Krystallform war ganz die des Natrium-Sulf-Antimoniats.

Vorherrschend waren die Flächen des Tetraëders. Die Krystalle gehören also dem regulären System und zwar der hemiëdrischen Abtheilung desselben an. Manchmal kann man die Flächen des Pyramidenwürfels unterscheiden, welche an den Tetraëderecken sechsflächige Zuspi-

tzungen bilden. Häufig sind die Tetraëderflächen dreiflächig zugespitzt.

Bei vorsichtigem Erhitzen an der Luft schmolzen die Krystalle in ihrem Krystall-Wasser, wurden braun, dann grau und zerfielen schliesslich zu einem voluminösen Pulver; dabei verflüchtigte sich Selen.

Erhitzte ich dieselben vorsichtig in einem Luftstrome, welchem man vorher mit Natronlauge und Chlorcalcium, Kohlensäure und Feuchtigkeit entzogen hatte, konnte ich nicht alles Krystallwasser entfernen, ohne auch Selen zu verflüchtigen und da noch eine Spur Wasser vorhanden war, bildete sich beim Darüberleiten von ganz trockenem Chlorgas, obgleich ich nicht eher erhitzte, als bis der gesammte Apparat mit Chlorgas gefüllt war, Antimonsäure, welche ich durch keine Hitze entfernen konnte.

Die Krystalle sind also in Weingeist unlöslich und lösen sich in ungefähr zwei Theilen Wasser von 12°.

Liess ich eine verdünnte Lösung längere Zeit in einem verschlossenen Gefässe stehen, so schied sich ein graues, blättriges Pulver aus, während die Flüssigkeit klar und farblos wie Wasser wurde und vorzugsweise selenigsaures Natron enthielt.

Beim Zersetzen der Lösung mit Säuren fiel ein braunes Pulver nieder, Selenwasserstoff entwickelte sich, welcher durch die noch in der Flüssigkeit enthaltene Luft sogleich, wenigstens theilweise zu Selen und Wasser zersetzt wurde, die Flüssigkeit färbte sich daher von ausgeschiedenem Selen roth.

Methode der Analyse.

Der Wasser-Gehalt liess sich, wie aus den beschriebenen Eigenschaften hervorging, nicht direct bestimmen.

Das Natrium bestimmte ich, indem ich das Salz in ausgekochtem Wasser löste und mit einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd im Ueberschuss zersetzte. Ein schwarzer Niederschlag bildete sich. Die überstehende Flüssigkeit enthielt salpetersaures Natron und salpetersaures Silberoxyd. Letzteres war durch Fällen mit Salzsäure leicht zu entfernen. Durch Filtriren und Eindampfen, was ich gegen das Ende im Platintiegel vornahm, erhielt ich durch Zusatz weniger Tropfen concentrirter Schwefelsäure, saures schwefelsaures Natron, welches ich nach den bekannten Regeln glühte und wog. Weit mehr Schwierigkeiten bot mir die Trennung und Bestimmung von Selen und Antimon. Ich erlaube mir daher, hierauf etwas specieller einzugehen.

Folgendes Verfahren lag am nächsten:

Ich behandelte das Salz mit concentrirter Salpetersäure, bis die ausgeschiedene Antimonsäure ganz weiss war, verdünnte dann mit Wasser, filtrirte, wusch gut aus und legte das Filter mit der Antimonsäure sorgfältig zurück. Das Filtrat nebst Waschwasser zersetzte ich mit chemisch reinem kohlensaurem Natron im Ueberschuss, dampfte dann zur Trockne ein und schmolz nun anhaltend im Porzellantiegel. Die Masse liess ich nicht darin erkalten; geschieht diess, so springt der Tiegel; sondern ich goss sie in eine Porzellanschale aus und behandelte sie hierin mit Wasser. Bekanntlich bleiben bei der Behandlung mit Salpetersäure immer noch Spuren Antimonsäure in der Flüssigkeit zurück. Diese wurden auf diese Weise in unlösliches antimonsaures Natron verwandelt, während alles Selen als lösliches selensaures Natron leicht davon getrennt werden konnte.

Antimonsaures Natron und Antimonsäure wurden zusammen in Salzsäure aufgelöst, mit Schwefelwasserstoff alles Antimon als Schwefelantimon ausgefällt, auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter gebracht, vollständig ausgesüsst, bei 100° getrocknet und gewogen, woraus sich dann durch Erhitzen im Wasserstoffstrome leicht der Antimongehalt bestimmen liess.

Die Lösung mit selensaurem Natron wurde zur Entfernung der Kohlensäure, von überschüssig zugesetztem kohlensaurem Natron herrührend, mit Salpetersäure zersetzt und dann mit salpetersaurem Baryt alle Selensäure als selensaurer Baryt, ausgefällt. Das Weitere verstand sich von selbst.

Diese Methode gab mir keine befriedigenden Resultate.

Sie schien mir an folgenden Mängeln zu leiden:

1) Die Einwirkung der concentrirten Salpetersäure war äusserst heftig und verursachte leicht Verluste.

2) Bei Anwendung der vielen Reagentien ist ein Gehalt an Schwefelsäure schwer zu vermeiden, welche mit der Selensäure zugleich als Barytsalz gefällt wird, und

3) den überschüssigen salpetersauren Baryt konnte ich nur sehr schwer auswaschen.

Aus diesen Gründen zog ich folgende Methode vor:

Ich löste das Salz in ausgekochtem Wasser und leitete nun anhaltend gewaschenes Chlorgas hinein. Antimonsäure schied sich aus und das Selen wurde zu Selensäure oxydirt. Leider konnte ich nicht von Anfang an Weinsäure zusetzen, um das Ausscheiden der Antimonsäure zu verhindern, da sich sonst Selenwasserstoff entwickelt haben würde. Doch gelang es mir auch dann noch sie durch Zusetzen von Wein- und Salz-Säure und gelindes Erwärmen aufzulösen. Zugleich wurde die Selensäure durch die Salzsäure zu seleniger

Säure reducirt, woraus sich das Selen mit schwefligsaurem Ammoniak unter gelindem Erwärmen vollständig als schwarzes Pulver abschied. Es wurde auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter gebracht, sorgfältig zuerst mit Wein- und Salz-Säure, hernach mit Wasser ausgewaschen und nun bei 100° getrocknet.

Im Filtrat konnte das Antimon wie nach der andern Methode bestimmt werden.

Resultate der Analyse.

0,921 gr. Natrium-Selen-Antimoniat gaben schwefelsaures Natron 0,299 gr., also Natrium 0,097 gr. = 10,5%.

0,715 gr. Salz gaben Selen 0,329 = 46,01%, ferner Schwefelantimon 0,201 gr. Davon wurden 0,158 gr. mit conc. Salpetersäure und Salzsäure behandelt und gaben schwefelsauren Baryt 0,341 gr., also Schwefel 0,046, ferner nicht oxydirter ,, 0,013 bei 100° getrocknet.

Schwefel 0,059 gr.

In 0,158 gr. Schwefelantimon waren also enthalten 0,099 Antimon und in 0,201 gr. Schwefelantimon waren

Antimon 0,125 = 17,7%.

Das Fehlende war Krystallwasser.

	Versuch	Nach der Formel
Natrium	10,5	10,3
Selen	46,01	47,6
Antimon	17,7	17,8
Wasser	25,8	24,3
	100	100

Hieraus kann man abnehmen, dass das Natrium-Selen-Antimoniat analog dem Natrium-Sulf-Antimoniat

3 Na Se + Sb Se^5 + 18 HO zusammengesetzt ist, denn Rechnung und Versuch stimmen beinahe überein.

Antimonselenid,

Sb Se^5.

Ich erhielt diese Verbindung, indem ich Natrium-selen-Antimoniat in ausgekochtem Wasser löste und nun vorsichtig mit heisser Salzsäure versetzte. Selenwasserstoff entwickelte sich. Die geringste Spur Luft zersetzte diesen und Selen fiel nieder mit dem braunen Antimonselenid.

Es fiel mir auf, dass die hievon abfiltrirte Flüssigkeit, auch wenn man sie gehörig sich absetzen liess, immer noch Spuren von Selen und Antimon enthielt.

Antimonselenid ist ein braunes Pulver, das beim Erhitzen Selen verliert und grau und krystallinisch wird.

Im Wasserstoffstrome lässt es sich sehr schwierig reduciren. Den sich bildenden Selenwasserstoff leitete ich in Ammoniaklösung.

In Kalilauge löste es sich auf.

Um es zu analysiren, zersetzte ich es mit concentr. Salpetersäure und Salzsäure, die tropfenweise zugefügt wurden, verjagte aus der Lösung die überschüssige Salpetersäure und reducirte mit schwefligsaurem Ammoniak.

Resultate der Analyse.

0,624 gr. Antimonselenid gaben Selen 0,396 gr. = 63,4%, ferner Schwefelantimon 0,372 gr., hiervon reducirte ich 0,308 gr. im Wasserstoffstrome und erhielt Antimon 0,181 gr. Diess macht für 0,372 gr. Schwefelantimon. Antimon 0,216 gr. = 34,5%.

	Versuch	Nach $SbSe^5$
Antimon	34,5	37,5
Selen	63,4	62,5
	97,9	100

Dieses Resultat ergab, dass mit Selenantimon Selen niedergefallen war, herrührend von der Zersetzung des Selenwasserstoffs durch die Luft. Jedenfalls aber kann es keinem Zweifel unterliegen, dass das Antimonselenid existirt und die Zusammensetzung $SbSe^5$ hat, analog dem Antimonsulfid (SbS^5).

Silber-Selen-Antimoniat.

Die Silberverbindung, welche ich bei der Zersetzung des Natrium-Selen-Antimoniats erhielt, liess vor dem Löthrohre deutlich ihren Selengehalt am intensiven Rettiggeruch erkennen; weisse Dämpfe von Antimonsäure zeigten sich und ein Silberkorn blieb zurück.

Es interessirte mich zu wissen, ob diese Verbindung analog der zusammengesetzt war, welche Rammelsberg beim Zersetzen des Natrium-Sulf-Antimoniats mit salpetersaurem Silberoxyd im Ueberschuss erhielt und die Sauerstoff enthielt.

Die Verbindung $3\,AgS + SbS^5$ konnte Rammelsberg nur erhalten, wenn er Natrium-Sulf-Antimoniat im Ueberschuss liess.

Zu diesem Zwecke behandelte ich einen Theil mit Salpetersäure, filtrirte und bestimmte im Filtrat das Silber mit Salzsäure.

Einen zweiten Theil brachte ich in eine gewogene Kugelröhre, wie sie von Wöhler zu Fahlerzanalysen angegeben worden ist, und leitete trocknes Chlorgas darüber. Chlorselen und Chlorantimon verflüchtigten sich

vollständig, nachdem ich gehörig erhitzt, und geschmolzenes Chlorsilber blieb zurück.

Resultate der Analyse.

0,500 gr. mit Salpetersäure behandelt gaben Chlorsilber 0,335 gr. also Silber 0,252 gr. = 50,4%.

0,39 gr. im Chlorstrome erhitzt gaben Chlorsilber 0,262 gr. also Silber 0,197 gr. = 50,05%.

Würde die Verbindung die Zusammensetzung $3\,Ag\,Se + Sb\,Se^5$ haben, enthielte sie 42,7% Silber.

Ich versuchte noch die Lösung von Natrium-Selen-Antimoniat mit essigsaurem Silberoxyd zu versetzen, um eine konstante Verbindung zu bekommen und erhielt auch einen, den äussern Eigenschaften nach, ganz ähnlichen Körper. Als ich ihn jedoch in der Kugelröhre mit Chlor erhitzte, bildete sich wie beim Natrium-Selen-Antimoniat Antimonsäure, die nicht mehr zu verjagen war.

Es sey mir nun noch gestattet, die Reactionen anzuführen, welche ich beim Zusammenbringen von Natrium-Selen-Antimoniat mit den Lösungen einiger Metallsalze erhielt.

Ich machte von den Niederschlägen einige Analysen, der Mangel an Material gestattete mir jedoch nicht sie von Allen zu machen. Ueberdiess werden sie den von Rammelsberg erhaltenen Sulfoverbindungen analog zusammengesetzt seyn.

Ich erhielt mit:

essigsaurem Bleioxyd einen schwarzen Niederschlag
schwefelsaur. Kupferoxyd „ „ „
essigsaur. Quecksilberoxydul „ braunschwarzen „
Quecksilberchlorid „ „ „
schwefelsaurem Zinkoxyd „ röthlichen „

Chlorcadmium	einen	rothbraunen	Niederschl.
schwefelsaurem Eisenoxydul	,,	schwarzen	,,
schwefelsaur. Nickeloxydul	,,	,,	,,
schwefelsaur. Kobaltoxydul	,,	,,	,,
schwefels. Manganoxydul	,,	braunen	,,

Nachdem so die Analogie des Selens mit dem Schwefel auch in diesen Verbindungen sich vollständig bestätigt hatte, kam es noch darauf an ein Schlipp'sches Salz zu erhalten, welches Selen und Schwefel zugleich enthielt und dadurch einen neuen Beweis für den Isomorphismus dieser beiden Körper abgab.

Zu diesem Zweck schmolz ich 16 Gramme wasserfreies schwefelsaures Natron, 13,5 Grammen Schwefelantimon und 4 Grammen Kohlenpulver zusammen, wobei ich also 3 Na S mit $Sb S^3$ verbunden erhielt.

Diess kochte ich unter Anwendung der oben angegebenen Vorsichtsmassregeln mit zwei Aequivalenten Selen = 2,5 Grammen, bis dieses verschwunden war.

Ich erhielt ohne Anwendung von Alkohol ein gelbes Salz, das ganz die Krystallverhältnisse des Natrium-Sulf-Antimoniats besass, an der Luft auch braun wurde, jedoch bedeutend haltbarer war als Natrium-Selen-Antimoniat.

Vor dem Löthrohre und mit schwefliger Säure behandelt, verrieth sich deutlich der Gehalt an Selen.

Im Wasser und Kohlensäure-freien Luftstrome konnte man alles Krystall-Wasser entfernen, ohne dass sich wägbare Mengen Selen verflüchtigten, wenn man das Erwärmen nicht über 100° trieb. Leitete man dann ganz trockenes Chlorgas darüber und erhitzte, blieb reines Chlornatrium zurück. Chlorselen, Chlorschwefel und Chlorantimon verflüchtigten sich. Wasser und Natriumgehalt konnten also auf diese Weise bestimmt werden.

Im Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, fiel ein röthlich braunes Pulver nieder und in der überstehenden Flüssigkeit war keine röthliche Färbung von ausgeschiedenem Selen zu bemerken.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,639 gr. wogen, als sich kein Wasser mehr verflüchtigte, 0,441 gr. Also Wasser 0,198 gr. = 30,9%, alsdann mit Chlor behandelt, blieb zurück Chlornatrium 0,218 gr., also Natrium 0,085 = 13,1%.

0,434 gr. im Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, gaben Antimonniederschlag bei 100° getrocknet: Antimonsulfoselenid 0,200 gr. = 46,1%, ferner das Filtrat zur Trockne eingedampft, gab Chlornatrium 0,148 gr., also Natrium 0,058 = 13,3%.

Also:

Wasser	30,9
Natrium	13,2
Antimonsulfoselenid	46,1
	90,2

Denkt man sich 3 Aequivalente Natrium 13,2% mit 3 Aequivalenten Schwefel verbunden, erhält man 22,3% Schwefelnatrium. Also:

Wasser	30,9
Schwefelnatrium	22,3
Antimonsulfoselenid	46,1
	99,3

Alles Selen war also an das Antimon in Gemeinschaft mit Schwefel gebunden; es war demnach die Aufgabe zu lösen, im Antimonsulfoselenid Schwefel und Selen quantitativ zu trennen und zu bestimmen.

Soviel mir bekannt, gibt es nur eine Trennungsmethode, auch schon von Berzelius angegeben, welche darin besteht, dass man beide als Barytsalze bestimmt und dann im Wasserstoffstrome anhaltend glüht. Der selensaure Baryt wird dadurch zu Selenbarium reducirt, während schwefelsaurer Baryt unzersetzt zurückbleibt. Das Selenbarium wird mit Salzsäure ausgezogen.

Mir gab diese Methode keine befriedigende Resultate; hiezu gehört eben ein Arbeiter, wie Berzelius, von seiner kaum erreichten Gewandtheit.

Ich wählte daher eine indirecte Trennung, ähnlich der, welche man zur Kalium- und Natriumbestimmung im Gebrauche hat.

Dieselbe gab mir für diesen speciellen Fall genügende Resultate.

Ich erhitzte das Antimonsulfoselenid im Wasserstoffstrome so lange, bis reines geschmolzenes Antimon zurückblieb. Um von dem Selenwasserstoff Nichts zu leiden, leitete ich die Gase über zum Glühen erhitzte Kupferspähne. Schwefel und Selen setzten sich auf dem Kupfer ab und bildeten krystallinisches Schwefel- und Selen-Kupfer.

Zur Ausführung der Rechnung genügten zwei Daten, die angewandte Menge Antimonsulfoselenid und die zurückbleibende Menge Antimon.

Natürlich musste die Verbindung ganz wasserfrei seyn.

A = der angewandten Menge $Sb\,(S\,Se)^5$

S = dem zurückbleibenden Antimon

α = „ vorhandenen $Sb\,S^5$

β = „ „ $Sb\,Se^5$

Durch Einsetzen dieser Werthe in die Gleichung

$$\beta = A - \alpha$$

$$A - \alpha = \frac{S - (\alpha\ 0{,}6)}{0{,}375}$$

erhielt ich die Werthe für α und β, woraus sich der Gehalt an Schwefel und Selen berechnen liess.

Ich wandte an 0,4 gr. Antimonsulfoselenid und erhielt Antimon-Rückstand 0,192 gr.

Daraus erhielt ich für $\alpha = 0{,}191$

$\beta = 0{,}209$

Also Schwefel	0,076	= 19
Selen	0,13	= 32,5
Antimon	0,192	= 48
		99,5

Ich dividirte nun mit den entsprechenden Aequivalent-Zahlen in den Procentgehalt und erhielt dadurch folgende Zusammensetzung nach Aequivalenten $Sb \cdot S^3 Se^2$.

Diese Verbindung war also ein Antimonsulfid, worin zwei Aequiv. S durch zwei Aequiv. Se vertreten waren und dem Natrium-Sulfo-Selen-Antimoniat kam die Formel $3\,Na\,S + Sb \left\{ \begin{matrix} S^3 \\ Se^2 \end{matrix} \right\} + 18\,HO$ zu.

Fassen wir die Resultate zusammen:

Die Verbindungen, welche ich erhielt, sind den korrespondirenden Schwefelverbindungen ganz analog. Sogar in der Farbe zeigen sie nur geringen Unterschied.

Die erhaltenen Salze haben bei gleicher atomistischer Zusammensetzung gleiche Krystallform mit den entsprechenden Schwefelsalzen.

Selen und Schwefel können sich in diesen Salzen in variirenden Verhältnissen vertreten.

Die Isomorphie zwischen Selen und Schwefel hat sich also auch in diesem Falle bestätigt.